

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/054554 A1

- (51) 国際特許分類: D02G 3/04, D03D 15/12 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018103
- (22) 国際出願日: 2004 年 11 月 30 日 (30.11.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-401982 2003 年 12 月 1 日 (01.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 辰男 (KOBAYASHI, Tatsuo). 園部 直弘 (SONOBE, Naohiro).
- (74) 代理人: 猿渡 章雄 (ENDO, Yukio); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号 宮田ビル 2 階 東京国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBON FIBER SPUN YARN AND WOVEN FABRIC THEREOF

(54) 発明の名称: 炭素繊維紡績糸およびその織物

(57) Abstract: A thin high-strength carbon fiber spun yarn containing 3 to 30 wt.% of carbon fiber of 0.340 to 0.380 nm (002) average layer spacing as determined by X-ray diffractometry, 1.55 to 1.80 specific gravity as determined by the density gradient tube method, 0.1 or below hydrogen to carbon atomic ratio (H/C) as determined by elementary analysis and 150 mm or more fiber length, characterized in that the spun yarn exhibits a weight per 1000 m (tex) of 30 to 150 g, a twist of 50 to 400 turns/m and a tensile strength of 0.15 N/tex or greater. A woven fabric of carbon fiber spun yarn suitable for use as, for example, a gas diffuser (current collector) of solid polymer type fuel cell can be provided by weaving the above carbon fiber spun yarn.

(57) 要約: X線回折法により求められる (002) 平均層間隔が 0.340~0.380 nm、密度勾配管法により求められる比重 1.55~1.80、元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比 (H/C) が 0.1 以下、繊維長 150 mm 以上の炭素繊維を 3~30 重量%含有する炭素繊維の紡績糸であり、1000 m 当たりの重量 (tex) が 30~150 g、撚り数 50~400 回/m、引っ張り強度が 0.15 N/tex 以上であることを特徴とする、細く且つ高強度の炭素繊維紡績糸。該炭素繊維紡績糸を製織することにより、例えば固体高分子型燃料電池のガス拡散 (集電) 体として好適な炭素繊維紡績糸織物が形成される。

WO 2005/054554 A1

## 明 細 書

## 炭素繊維紡績糸およびその織物

## 5 技術分野

本発明は、炭素繊維紡績糸およびその織物に関し、より詳しくは細く且つ強度に優れた炭素繊維紡績糸、およびこれからなる固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散（集電）体としての使用に適した炭素繊維紡績糸織物に関する。

## 10 背景技術

現在、炭素繊維としてポリアクリロニトリル（PAN）およびレーヨンを原料とするPAN系およびレーヨン系炭素繊維とピッチ類を原料とするピッチ系炭素繊維が製造されている。PAN系炭素繊維は、おもに高強度タイプが多い。一方、ピッチ系炭素繊維には異方性炭素繊維と等方性炭素繊維があり、異方性炭素繊維は高い結晶完全性と六角網平面の繊維軸方向への高い配向構造を有するため、高い比弾性率や熱伝導度を有しておりスポーツレジャー用途や航空宇宙分野での利用がなされている。

他方、ピッチ系等方性炭素繊維は、原料が安価であり製造方法が大量生産に有利なため、比較的廉価であり、高い強度や高い弾性率を発現しないが、軽量、耐薬品性、耐熱性、撓動性および導電性等の特性から広く使用されている。

炭素繊維は、フィラメント、ヤーン、紡績糸、織物、チョップ、ミルド、マット、プリプレグなど多くの形態で使用され、用途により焼成温度や黒鉛化度も変えられる。中でも炭素繊維織物は、断熱材、撓動材、導電材の構成材料として利用されており、高分子材料などとの親和性が求められ、織物の厚みや空隙の制御が重要である。

近年、炭素繊維織物に関しては、固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体（例えば下記特許文献1および2）など、電子材料用途への利用が提案されている。

固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体の主たる機能は、触媒層への反応ガスの供給と集電である。したがって、ガス透過性や導電性が最大の必要特性であるが、それに加えて柔軟性や高い引っ張り強度などが要求される（下記特許文献1）。

導電性に関しては、2000℃以上の高温で熱処理し、黒鉛化度を高めることにより高い導電性を得ることができる。

一方、ガス透過性は、織物の開孔率（空隙率）により決まるが、あまり粗い多孔体では触媒層とのコンタクトが不良で集電に問題を生ずる。炭素繊維織物を、ガス透過体に使用した場合、単糸が揃って高密度になりやすいフィラメント織物よりも紡績糸織物の方が好ましいことが開示されている（下記特許文献2）。触媒層への

5 ガスの供給を考えると反応ガスが触媒層へ到達するにはガス拡散体の厚さ分だけ反応ガスが拡散する必要がある、ガス拡散層が厚すぎると性能を落とす原因となる。従ってガス拡散体としての炭素繊維織物の厚さを適切に制御する必要がある。

上記理由により、ガス拡散体としては、適切な厚さを有し且つ2000℃以上の熱履歴を有する紡績糸織物が好ましいといえる。このような紡績糸織物を得るには、

10 耐炎化繊維あるいは炭素質繊維の紡績糸から製織して織物とした後、これを2000℃以上の温度で熱処理する方法と2000℃以上で熱処理された紡績糸を製織し織物とする方法がある。繊維は熱処理により熱収縮を起こすため、炭素化が不十分な織物を熱処理すると熱収縮により繊維に歪みをきたすため好ましくない。

紡績糸としては、PAN系の耐炎化繊維の紡績糸およびピッチ系の紡績糸が知ら

15 れている。PAN系の耐炎化繊維の紡績糸は、紡績糸径が比較的細く、強度があり製織が可能であるが、2000℃で熱処理すると極端に強度が低下し、製織することが困難である。したがって、耐炎化繊維を製織したのち、2000℃で熱処理する方法を使用しなければ、目的とする織物を得ることができない。しかしながら、熱処理による繊維の歪みおよび熱処理により紡績糸の強度低下をきたすことから、

20 得られる織物の強度が低くなるという重要な欠点がある。このため、ガス拡散体として使用するためには、炭素繊維織物に粒状フッ素樹脂を含ませたり（下記特許文献1）、フッ素樹脂を含むカーボン層で裏打ちしたり（下記特許文献2の段落[0023]）する手段が採られているが、これら手段は必然的にガス拡散体の集電機能を低下させる難点がある。他方、25mm以上、好ましくは50～75mmの繊維長を有するスライバー状の炭素繊維を紡績することにより強度の改善された炭素

25 繊維紡績糸を得ることも提案されている（下記特許文献3）。しかしながら、このようにして得られる炭素繊維紡績糸の強度は0.08～0.09N/tex程度であり、未だ満足すべきものではない。

一方、ピッチ系等方性炭素繊維は、短繊維で製造されるものが大部分であり、そ

30 れを原料とし炭素化が進んだ紡績糸が市販されている。しかしながら市販されている紡績糸は比較的太いものが多く、それを製織して得られる織物では厚くなりすぎて、ガス拡散体としての性能が低下することとなる。

特許文献 1 : 特開 2 0 0 2 - 3 5 2 8 0 7 号公報

特許文献 2 : 特開 2 0 0 3 - 2 8 8 9 0 6 号公報

特許文献 3 : 特開昭 5 3 - 8 1 7 3 5 号公報

## 5 発明の開示

上記のような従来材料の問題点に鑑み、本発明は、炭素質乃至黒鉛質構造を有し、且つ細く、高い引っ張り強度を有する炭素繊維紡績糸、およびガス透過性に優れ、高い導電率を有し、機械的物性の優れた固体高分子電解質型燃料電池のためのガス拡散体として好適な炭素繊維織物を提供することを目的とする。

10 本発明者等は、上記目的で研究をしている過程で、細く且つ高強度を有する炭素繊維紡績糸が得られ、これを製織することにより、適切な繊維厚みを有し、ガス透過性、導電性に優れ、且つ良好な機械的強度を有する固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体として好適な炭素繊維紡績糸織物となることを見出し、本発明に想到した。

15 すなわち、本発明の紡績糸は、X線回折法により求められる(002)平均層間隔が0.340~0.380nm、密度勾配管法により求められる比重1.55~1.80、元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比(H/C)が0.1以下、繊維長150mm以上の炭素繊維を3~30重量%含有する炭素繊維束からなり、1000m当たりの重量(tex)が30~150g、一次撚り数5  
20 0~400回/m、引っ張り強度が0.15N/tex以上であることを特徴とするものである。

本発明の炭素繊維紡績糸が、30~150texと細い一方で、0.15N/tex以上と高い引っ張り強度を示す理由は、長炭素繊維を適度の割合で含む炭素繊維束に適度の紡績加工を行ったことにあると考えられる。

25 より詳しく説明すると、紡績糸は、短繊維に撚りを掛けて短い単繊維同士を絡み合わせることで短繊維同士をつなぎ合わせた長い糸束である。その引っ張り強度は、単繊維同士の絡み合い(接触)による摩擦力により維持されている。絡み合いが多ければ多いほど繊維同士の接触面積が増加し、摩擦が増えて強度が増加する。さらに、撚りが強いほど、繊維同士が強く押し付けられることになり、摩擦力が増加し、  
30 紡績糸としての引っ張り強度が向上する。また、使用される繊維長が長いほど繊維同士の繋ぎ合わせ点が減少するため、得られる紡績糸の強度が向上する。

本発明では、上記の観点から、紡績糸の製造において撚り数を50~400回/

mと適度に向上させ、且つ比較的長い繊維を原料として用いることにより、短繊維の範疇には属するが、従来採用されていた例えば約25～80mm（上記特許文献1の段落[0014]）よりは相当に長い150mm以上の炭素繊維を3～30重量%と適度の割合で含む細い繊維束を紡績加工することにより、上記のように細く  
5 且つ高強度の炭素繊維紡績糸が得られたものと解される。

本発明の炭素繊維紡績糸織物は、上記のようにして得られた細く且つ高強度の炭素繊維紡績糸を製織して得られるものであり、固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体に好適な形態を有するものである。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明の紡績糸を構成する炭素繊維のX線回折法により求められる(002)平均層面間隔は、小さすぎると炭素繊維の弾性率が高く繊維同士の絡まり合いが困難になるので好ましくない。また、大きすぎるのは、炭素化度が低いことを意味し、導電率が低くなるので好ましくない。平均層面間隔は0.340～0.380nmが好ましく、0.340～0.375nmがさらに好ましい。

15 元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比(H/C)は、炭素材料の炭素化度を示す良い指標となることが知られている。H/Cが大きいと熱処理温度が低いことを示唆し、導電率が低く、熱処理により熱収縮を生じるので好ましくない。好ましくは、0.1以下、さらに好ましくは0.05以下、特に好ましくは0.02以下である。

20 炭素繊維の比重は、H/C比とも関連しており、一般に密度勾配管法による測定値として1.55～1.80、好ましくは1.58～1.65の範囲内になる。小さすぎる場合および大きすぎる場合は、それぞれH/Cが高すぎる場合および低すぎる場合と同様な不都合がある。

紡績糸を構成する炭素繊維の繊維長は、長すぎると繊維束から紡績糸を製造する  
25 際、練条機で数本の繊維束を数倍に延伸（回転数の異なるローラー間を通すことにより繊維束を延伸する）して1本の繊維束として繊維の平行度をさらに向上させる工程で、ローラーの間隔よりも繊維長が長くなり糸切れを起こし工程に不具合を生じる。これに対し、繊維長が短いと得られる紡績糸の強度が低下する。そのため、紡績糸を構成する炭素繊維の繊維長として、150mm以上の炭素繊維を3～30  
30 重量%含有することが好ましく、更に好ましくは150mm以上の炭素繊維を5～20重量%含有することである。

150mm以下の炭素繊維は、梳綿機および練条機による処理工程で原料中の炭

素繊維が適宜切断されて形成されるものであるが、一般に主として50～150 mmの範囲内の繊維長を有するものであり、これが適度の分布で70～97重量%含まれることにより、150 mm以上の炭素繊維のみを紡績加工する場合に起り得る紡績糸の太さむらが生じて、結果として織物の厚さむらおよび強度むらが生ずる問題を防止できる。50 mm未満の繊維長の炭素繊維は実質的に20重量%以下である。

炭素繊維（フィラメント）は、一般に5～20  $\mu$  mの範囲の平均径を有する。

上記のような炭素繊維束を紡績加工して得られる紡績糸の太さは、一般に1000 m当たりの重量（g）を示すtexという単位で表される。紡績糸が太いと薄い織物が得られないので好ましくない。細すぎると製織するに十分な強度が得られない、更に得られた織物の通気性が低下するので好ましくない。好ましくは30～150 tex、更に好ましくは30～100 tex、特に好ましくは30～80 texである。

紡績糸の撚り数は、強度に大きな影響を及ぼす。撚り数が少ないと引っ張り強度が低下するので好ましくない。また、多すぎると繊維の破壊をもたらすので好ましくない。好ましくは50～400回/m、更に好ましくは100～200回/mである。2本以上の紡績糸を撚糸機により合糸する場合、通常、例えば2本の場合、一次撚りに対して二次撚りとして、60%±5%の撚り数の逆回転の撚りが掛けられる。また、3本の場合、一次撚りに対して二次撚りとして、55%±5%の撚り数の逆回転の撚りが掛けられる。

上記の構成の結果として、本発明の紡績糸は、0.15 N/tex以上の引っ張り強度を有するものであり、好ましくは0.2 N/tex以上である。

本発明の紡績糸は、例えば以下のような方法により製造される。

炭素繊維としては、ピッチ系炭素繊維および、ポリアクリロニトリルおよびレーヨンを原料とした炭素繊維のいずれも使用することができる。いずれにしても、本発明の紡績糸を構成する炭素繊維は、紡績加工前に炭素化されていることにより高引っ張り強度を有するものであるが、その黒鉛化度を調整するために追加の熱処理が必要に応じて行われる。ピッチ系炭素繊維には、異方性ピッチを原料とした炭素繊維と等方性ピッチを原料とした炭素繊維があるが、異方性ピッチを原料とした炭素繊維は熱処理により弾性率が高くなり、繊維同士の絡まり合いが不十分となるため、等方性ピッチを使用した炭素繊維を使用することが好ましい。熱処理は、紡績糸とする前の状態で行っても、紡績糸とした後に行っても良い。熱処理温度として

好ましくは、 $700^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $1500^{\circ}\text{C}\sim 2500^{\circ}\text{C}$ である。

炭素繊維の長さは、製造方法により異なり、長繊維の場合は短く裁断して使用することが出来るが、適度の長さを有する短繊維の場合そのまま利用しても、適宜裁断機により繊維長を制御してから使用しても良い。

上記の炭素繊維を使用して、以下の方法で紡績糸を製造することができる。

炭素繊維を裁断機により短く切断し $150\text{ mm}$ 以上の長さを有する短繊維状としたのち、これから、梳綿機により繊維を引き揃えた炭素繊維束を得て、ついで練条機で、数本の炭素繊維束を組み合わせ（ダブリング）、数倍の長さに延伸（ドラフト）しながら1本の炭素繊維束として繊維の平行度をさらに向上させ細くし、精紡機ではこの炭素繊維束を更に延伸加撚して紡績糸を得ることができる。

またピッチ系短繊維の紡糸方法には、遠心力を利用してノズルから熔融ピッチを出す遠心法、熔融ピッチを高温高速の空気とともに吹き出すメルトブロー法、メルトブロー法の高温高速空気を渦巻状とし、その旋回流で延伸する渦流法、エアーサッカーノズルに繊維を吸引して延伸し、その出口以降で集綿するエアーサッカー法などがあるが、これらのいずれかの方法によって得られた炭素短繊維束および炭素繊維マットも使用することができる。

本発明の紡績糸は、片撚り糸とすることが、細い糸を得る上で有利であるが、 $30\sim 150\text{ tex}$ の太さの範囲内で、必要に応じてもろ撚り糸とすることもできる。

上記、紡績糸を使用して製織することにより固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体として好適な紡績糸織物を得ることができる。以下に、固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散体として用いるに好適な紡績糸織物を説明する。

織物FAW（Fiber Area Weight）が低いと触媒層との接触が低下し、集電能力が低下する。一方、FAWが高いと集電能力は向上するが、空隙が少なくなりガス透過性が低下する。したがって、織物のFAWは $50\text{ g/m}^2$ 以上 $200\text{ g/m}^2$ 未満が好ましく、さらに好ましくは $100\text{ g/m}^2$ 以上 $200\text{ g/m}^2$ 未満である。

織物の厚みは、通気性や排水性の維持のためにはある程度の厚さが必要であるが、あまり厚すぎるとガスの拡散に時間がかかるため性能が低下する。したがって、織物の厚みは、 $0.20\sim 0.60\text{ mm}$ が好ましく、 $0.20\sim 0.40\text{ mm}$ がさらに好ましい。

ガス拡散体として用いる場合、織物は一般に、平織り、朱子織り、綾織り、バスケット織り等、いずれの織り方のものも使用することができるが、特に平織りが好

ましい。この場合、本発明の紡績糸は、その強度を有効に生かせる経糸および緯糸の少なくともいずれか一方として、30重量%以上、好ましくは40重量%以上、の割合で用いることもできる。体積抵抗率は、好ましくは20～1500  $\mu\Omega \cdot m$ 、更に好ましくは50～700  $\mu\Omega \cdot m$ 、特に好ましくは50～400  $\mu\Omega \cdot m$

## 5 [実施例]

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。以下の例を含めて、本明細書中に記載する物性値は、以下の方法により求めた値に基づく。

### 「X線回折法による(002)平均層面間隔」

炭素繊維粉末をアルミニウム製試料セルに充填し、グラフィトモノクロメーターにより単色化したCuK $\alpha$ 線(波長 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ )を線源とし、X線回折図形を得る。(002)回折線のピーク位置は、重心法(回折線の重心位置を求め、これに対応する $2\theta$ 値でピーク位置を求める方法)により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の(111)回折線を用いて補正し、下記のBraggの公式より $d_{002}$ を計算した。

$$15 \quad d_{002} = \lambda / (2 \cdot \sin \theta) \quad (\text{Braggの公式})$$

### 「密度勾配管法による比重」

#### (比重液の調整)

塩化亜鉛と1%塩酸の所定量をビーカーに量り取った後、混合した。これを500 mlのメスシリンダーに移しかえ、 $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ の低温恒温水槽に浸し、 $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ に調整後、比重計を浮かべて比重を測定した。塩化亜鉛と1%塩酸の相対量を適宜変えて10種類の比重液を調製した。

#### (試料の比重測定)

20 mlのメスシリンダーに、前記10種類の比重液を各々2 mlずつ、比重の高いものから静かに管壁を伝わらせながら注ぎ入れ、密度勾配管を作った。次いで、この密度勾配管を $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ の低温恒温水槽に浸し、30分経過後、乳鉢で摺り潰して目開き150  $\mu\text{m}$ の標準ふるいを通過した炭素繊維試料約0.1 gを少量のエタノールに分散させ、密度勾配管に静かに入れ、12時間以上静置した。12時間以上経過後、密度勾配管の中の試料の位置を読み取り、比重換算表より、試料の比重を求めた。

## 30 「水素/炭素(H/C)の原子比の測定」

CHNアナライザーによる元素分析により得られる試料中の水素及び炭素の重量割合から、水素/炭素の原子数の比として求めた。



## 「炭素単繊維の体積抵抗率」

炭素繊維試験方法 J I S R 7 6 0 1 - 1 9 8 6 の単繊維の試験に準拠して測定した。具体的には、試料から繊維長さ 4 ~ 5 c m のフィラメント糸を取り出し、適当な方法で開繊して、単繊維を 1 本ずつ抜き取り、同 J I S の 6 . 6 . 1 ( 2 . 3 ) に規定する台紙を用い、短繊維を台紙の中央線に沿ってまっすぐに張った状態で、所定の長さになるように 2 ヶ所を導電塗料で固定した。同時に、銅線を試料繊維とともに導電塗料で固定し、リード線として使用した。試料繊維を台紙に貼り付けた状態で、長さ計を用いて導電塗料間の長さを 0 . 1 m m まで測定し、試験長とした。また測微顕微鏡を用いて試料繊維の直径を読みとった。次いで試料繊維の抵抗を、抵抗測定器を用いて測定した。体積抵抗率は、下記の式より算出した。

$$S_f = (\pi \cdot D^2 \cdot R_f) / (4 \cdot L)$$

ここに、 $S_f$  : 体積抵抗率 ( $\Omega \cdot m$ )、 $R_f$  : 試料繊維の抵抗 ( $\Omega$ )、 $L$  : 試料繊維の長さ (m)、 $D$  : 試料繊維の直径 (m)

## 「紡績糸強度」

引張試験機 ((株) オリエンテック製、「テンシロン万能試験機 1 3 1 0 型」) を用いて、紡績糸のつかみ間隔 3 0 0 m m とし、引っ張り速度 2 0 0 m m / m i n で引っ張った時の破断強力をその紡績糸の t e x 値で割って、紡績糸強度 ( $N / t e x$ ) とした。

## 「繊維織物の厚さ測定」

炭素繊維クロス試験法、J C F S 0 0 3 - 1 9 8 2 の方法 1 に準拠して測定した。具体的には、1 0 0 m m × 1 0 0 m m の試験片 5 個について、直進式ペーパーマイクロメーター P P M - 2 5 型 ((株) ミットヨ製) を用いて、そのスピンドルを静かに回転させて測定面が試料面に平行に接触し、ラチェットが 3 回音をたてたときの目盛りを読み取った。測定値の平均値を小数点以下 2 桁まで求めた。

## 「炭素繊維織物の体積抵抗率」

縦約 0 . 5 m × 横約 0 . 5 m の織物試料と厚さ計 (直進式ペーパーマイクロメーター「P P M - 2 5 型」 ((株) ミットヨ製)) の加圧板が平行になるように手で支え、試料の 4 辺について中心方向に約 0 . 1 0 m の内部の位置を各辺毎に 2 箇所 (試料 1 枚当たり合計 8 箇所) ずつ厚さ計を使用して厚さを測定し、この値の平均値を求めた。次に試料から縦方向の試験片 (縦方向の長さ: 0 . 2 2 m、横方向の長さ: 0 . 2 0 m) と横方向の試験片 (横方向の長さ: 0 . 2 2 m、縦方向の長さ: 0 . 2 0 m) を各々 1 枚ずつ裁断した。裁断した試験片を銅板端子付き硬質型

板の電極間に固定し、これを加圧機で4.9 MPa加圧後、縦および横方向の試験片について抵抗測定器を用いて抵抗を測定した。炭素繊維織物の体積抵抗率は、下記の式より算出した。

$$T = A \cdot B / C$$

- 5       ここに、 $T$ ：体積抵抗率 ( $\Omega \cdot m$ )、 $A$ ：試験片の抵抗 ( $\Omega$ )、 $B$ ：試験片の断面積 ( $m^2$ ) (= 試料の厚さ ( $m$ )  $\times$  試験片の1辺の寸法 ( $0.20 m$ ))、 $C$ ：試験片の抵抗測定時の電極端子間隔 ( $0.20 m$ )

(実施例1)

- 窒素雰囲気中、 $1000^\circ C$ で、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維 (平均単繊維径=約  $14.5 \mu m$ ) を裁断機を用いて繊維長  $200 mm$  に切断した。梳綿機により繊維を引き揃えて、 $10 g/m$  の繊維束を得た。次いで第1練条機でこの1本の繊維束を5.1倍に延伸し、 $1.96 g/m$  の繊維束を得た。更に第2練条機でこの繊維束を2本合わせて4.6倍に延伸し、1本の繊維束とし、また更に第3練条機でこの繊維束を2本合せて2.0倍に延伸し、1本の繊維束とした。この繊維束を精紡機を用いて、延伸12倍、 $Z$  (左) 撚り数  $130 \text{ 回}/m$  で紡糸し、 $70 \text{ tex}$  の紡績糸を得た。次いで撚糸機でこの紡績糸2本を合わせて、 $S$  (右) 撚り数  $78 \text{ 回}/m$  で合糸し、 $140 \text{ tex}$  の紡績糸を得た。

この紡績糸を用いて平織りすることにより、 $FAW 150 g/m^2$ 、厚み  $0.30 mm$  の織物が得られた。

- 20       得られた紡績糸および織物の物性ないし特性値を、以下の実施例および比較例の結果とまとめて後記表1に示す。

(実施例2)

- 実施例1の精紡機を用いて、 $Z$  (左) 撚り数  $130 \text{ 回}/m$  で紡糸したことに代えて、 $Z$  (左) 撚り数  $180 \text{ 回}/m$  で紡糸し、撚糸機による合糸をしないこと以外は、25       実施例1と同様に行った。その結果、 $70 \text{ tex}$  の紡績糸を得た。

この紡績糸を用いて平織りすることにより、 $FAW 70 g/m^2$ 、厚み  $0.15 mm$  の織物が得られた。

(実施例3)

- 実施例2の窒素雰囲気中、 $1000^\circ C$ 、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を裁断機を用いて繊維長  $200 mm$  に切断したことに代えて、繊維長  $180 mm$  に切断した以外、実施例2と同様に行った。その結果  $70 \text{ tex}$  の紡績糸を得た。

この紡績糸を用いた場合、FAW70 g/m<sup>2</sup>、厚み0.15 mmの平織りの織物が得られた。

(実施例4)

実施例2の繊維束を精紡機を用い、Z（左）撚り数180回/mで紡糸したこと  
5 に代えて、Z（左）撚り数100回/mで紡糸した以外は、実施例2と同様に行った。その結果70 texの紡績糸を得た。

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW70 g/m<sup>2</sup>、厚み0.15 mmの織物が得られた。

(実施例5)

10 実施例2の窒素雰囲気中、1000℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維に代えて、窒素雰囲気中、1500℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を用いた以外は、実施例2と同様に行った。その結果、70 texの紡績糸を得た。

15 この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW70 g/m<sup>2</sup>、厚み0.15 mmの織物が得られた。

(実施例6)

実施例2の窒素雰囲気中、1000℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維に代えて、窒素雰囲気中、2000℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を用いた以外は、実施例2と同様に行った。その結果、70 tex  
20 の紡績糸を得た。

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW70 g/m<sup>2</sup>、厚み0.15 mmの織物が得られた。

(実施例7)

窒素雰囲気中、2000℃で1時間熱処理して得られたPAN系炭素繊維（平均  
25 繊維径＝約7～8 μm）を裁断機を用いて繊維長200 mmに切断した後、梳綿機により繊維を引き揃えて、10 g/mの繊維束を得た。次いで、第1練条機でこの1本の繊維束を5.1倍に延長し、1.96 g/mの繊維束を得た。更に第2練条機でこの繊維束2本を合わせて3.2倍に延伸し、1本の繊維束とし、また更に第3練条機でこの繊維束を2本合せて2.0倍に延伸し、1本の繊維束とした。この  
30 繊維束を精紡機を用いて、延伸12倍、撚り数180回/mで紡糸し、100 texの紡績糸を得た。

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW100 g/m<sup>2</sup>、厚み0.1

8 mmの織物が得られた。

(実施例 8)

実施例 2 と同様にして、70 tex の紡績糸を得た後、更にこの紡績糸を窒素雰囲気中、2000℃で1時間熱処理した。

- 5 この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW 70 g/m<sup>2</sup>、厚み 0.15 mm の織物が得られた。

(比較例 1)

- 実施例 2 において、窒素雰囲気中、1000℃で1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を裁断機を用いて繊維長 200 mm に切断したことに代えて、  
10 繊維長 140 mm に切断した以外は、実施例 2 と同様に行った。その結果 70 tex の紡績糸を得た。

この紡績糸を用いて平織りすることを試みた。しかし、糸切れが頻繁に起きて、織物を織るのが困難であった。

(比較例 2)

- 15 実施例 7 において、窒素雰囲気中、2000℃で1時間熱処理して得られた PAN 系炭素繊維を、裁断機を用いて繊維長 200 mm に切断したことに代えて、繊維長 140 mm に切断した以外、実施例 7 と同様に行った。その結果 100 tex の紡績糸を得た。

- この紡績糸を用いて平織りすることを試みた。しかし、糸切れが頻繁に起きて、  
20 織物を織るのが困難であった。

(比較例 3)

- 実施例 1 において、10 g/m の繊維束を、精紡機を用い、延伸 1.2 倍で紡糸したことに代えて、延伸 1.5 倍で紡糸したこと、ならびに撚糸機で紡績糸 2 本を合わせて S (右) 撚り数 78 回/m で合糸したことに代えて紡績糸 2 本を合わせて、  
25 S (右) 撚り数 110 回/m で合糸したこと以外は、実施例 2 と同様に行った。その結果、160 tex の紡績糸を得た。

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW 230 g/m<sup>2</sup>、厚み 0.46 mm の織物が得られた。

(比較例 4)

- 30 実施例 2 の窒素雰囲気中、1000℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維に代えて、窒素雰囲気中、800℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を用いた以外は、実施例 2 と同様に行った。その結果、70 tex

x の紡績糸を得た。

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW 70 g/m<sup>2</sup>、厚み 0.15 mm の織物が得られた。

上記実施例および比較例の結果を後記表 1 にまとめて示す。

- 5 次表 1 に示す結果からも理解される通り、本発明によれば従来よりも長い炭素繊維を適度の割合で含む細い炭素繊維束を、適度の撚り数で紡績加工することにより、細く且つ高強度の炭素繊維紡績糸が得られ、これを製織することにより固体高分子型燃料電池のガス拡散（集電）体として好適な炭素繊維紡績糸織物が得られる。

[表 1]

	炭 素 織 維				紡 績 糸				織 物				
	原料	焼成温度 (°C)	面間隔 (nm)	比 重	体積抵抗率 ( $\mu \Omega \cdot m$ )	H/C	150mm以上繊維の 含有率 (重量%)	紡績糸の糸径 (tex)	一次撚り数 (回/m)	紡績糸強度 (N/tex)	FAW ( $g/m^2$ )	厚み (mm)	体積抵抗率 ( $\mu \Omega \cdot m$ )
実施例1	ピッチ	1000	0.375	1.63	150	0.05	10	140	130	0.21	150	0.30	850
実施例2	ピッチ	1000	0.375	1.63	150	0.05	10	70	180	0.29	70	0.15	900
実施例3	ピッチ	1000	0.375	1.63	150	0.05	7	70	180	0.23	70	0.15	900
実施例4	ピッチ	1000	0.375	1.63	150	0.05	10	70	100	0.21	70	0.15	900
実施例5	ピッチ	1500	0.365	1.61	100	0.02	10	70	180	0.29	70	0.15	600
実施例6	ピッチ	2000	0.359	1.60	50	0	10	70	180	0.29	70	0.15	240
実施例7	アクリル	2000	0.353	1.78	20	0	5	100	180	0.20	100	0.18	100
実施例8	ピッチ (精紡後2000°C)	1000	0.359	1.60	50	0	10	70	180	0.29	70	0.15	250
比較例1	ピッチ	1000	0.375	1.63	150	0.05	0	70	180	0.13	—	—	—
比較例2	アクリル	2000	0.353	1.78	20	0	0	100	180	0.13	—	—	—
比較例3	ピッチ	1000	0.375	1.63	150	0.05	10	160	180	0.25	230	0.46	880
比較例4	ピッチ	800	0.400	1.66	350	0.12	10	70	180	0.22	70	0.15	2100

## 請 求 の 範 囲

1. X線回折法により求められる(002)平均層面間隔が0.340~0.380 nm、密度勾配管法により求められる比重1.55~1.80、元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比(H/C)が0.1以下、繊維長150 mm以上の炭素繊維を3~30重量%含有する炭素繊維の紡績糸であり、1000 m当たりの重量(tex)が30~150 g、一次撚り数50~400回/m、引っ張り強度が0.15 N/tex以上であることを特徴とする炭素繊維紡績糸。  
5
2. 炭素繊維が等方性ピッチ系炭素繊維であることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維紡績糸。  
10
3. 炭素繊維がPAN系炭素繊維またはレーヨン系炭素繊維のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維紡績糸。  
15
4. 繊維長が50~150 mmの炭素繊維を70~97重量%含む請求項1~3のいずれかに記載の炭素繊維紡績糸。
- 20 5. 炭素繊維の平均径が5~20  $\mu$ mである請求項1~4のいずれかに記載の炭素繊維紡績糸。
6. 片より状態にある請求項1~5のいずれかに記載の炭素繊維紡績糸。
- 25 7. 請求項1~6のいずれかに記載の炭素繊維紡績糸を30重量%以上含有することを特徴とする炭素繊維紡績糸織物。
8. 単位面積当たりの重さ(FAW)が50 g/m<sup>2</sup>以上200 g/m<sup>2</sup>未満、厚さ0.20~0.60 mmであることを特徴とする請求項7に記載の炭素繊維紡績糸織物。  
30
9. 体積抵抗率が20~1500  $\mu\Omega \cdot m$ であることを特徴とする請求項7または

8 に記載の炭素繊維紡績糸織物。

1 0 . 平織り状態にある請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の炭素繊維紡績糸織物。

5    1 1 . 請求項 7 ～ 1 0 のいずれかに記載の炭素繊維紡績糸織物からなる固体高分子  
型燃料電池のガス拡散集電体。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018103

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D02G3/04, D03D15/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D02G3/00-3/04, D03D15/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-64539 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-286631 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 10 October, 2003 (10.10.03), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-239157 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 March, 2005 (16.03.05)

Date of mailing of the international search report  
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018103

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-227054 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 15 August, 2003 (15.08.03), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-227053 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 15 August, 2003 (15.08.03), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-221753 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 08 August, 2003 (08.08.03), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-109616 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 11 April, 2003 (11.04.03), Full text (Family: none)	1-11
A	WO 2002/042534 A1 (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 30 May, 2002 (30.05.02), Full text	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> D02G3/04, D03D15/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> D02G3/00-3/04, D03D15/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-64539 A (東邦テナックス株式会社) 2003. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-286631 A (東邦テナックス株式会社) 2003. 10. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-239157 A (東邦テナックス株式会社) 2003. 08. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 03. 2005

国際調査報告の発送日

05. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

4S

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-227054 A (東邦テナックス株式会社) 2003.08.15, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 2003-227053 A (東邦テナックス株式会社) 2003.08.15, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 2003-221753 A (東邦テナックス株式会社) 2003.08.08, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 2003-109616 A (東邦テナックス株式会社) 2003.04.11, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2002/042534 A1 (東邦テナックス株式会社) 2002.05.30, 全文	1-11